

## CZĘŚĆ A: ZADANIA OBOWIĄZKOWE

### Zadanie 1A

#### *Analiza mieszaniny soli*

Rozpuszczaniu azotanu(V) wapnia w wodzie towarzyszą różne efekty cieplne w zależności od stopnia uwodnienia tej soli. Rozpuszczanie bezwodnego  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  przebiega z wydzielaniem ciepła (entalpia rozpuszczania,  $\Delta H_0 = -17,1 \text{ kJ/mol}$ ), natomiast rozpuszczanie soli uwodnionych  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2 \div 4$ ) jest procesem endotermicznym ( $\Delta H_2 = 14,0 \text{ kJ/mol}$  dla  $n = 2$ ;  $\Delta H_3 = 18,1 \text{ kJ/mol}$  dla  $n = 3$  i  $\Delta H_4 = 34,0 \text{ kJ/mol}$  dla  $n = 4$ ).

Próbka bezwodnego  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  o masie 4,163 g wystawiona na działanie wilgotnego powietrza zwiększyła swoją masę o 0,578 g. Przy rozpuszczaniu częściowo uwodnionej próbki stwierdzono, że ciepło ani nie wydzieliło się, ani nie jest pochłaniane.

**Polecenie:** Przyjmując, że częściowo uwodniona próbka zawierała tylko formy o  $n = 0, 2$  i  $3$ , oblicz zawartość poszczególnych soli (różniących się stopniem uwodnienia), wyrażając wynik w ułamkach molowych.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:  
Ca - 40,1 g/mol; N - 14,0 g/mol; O - 16,0 g/mol; H - 1,01 g/mol.

### Zadanie 2A

#### *Związki chloru na różnych stopniach utlenienia*

Próbkę chloranu(V) potasu umieszczono w tyglu platynowym i ogrzewano przez długi czas w temperaturze około  $380^\circ \text{C}$ . Zauważono, że w czasie ogrzewania próbka najpierw stopiła się, a po pewnym czasie uległa ponownie zestaleniu. Stwierdzono również, że rozkładowi chloranu(V) potasu nie towarzyszyło wydzielanie się produktów gazowych. Po ochłodzeniu próbkę produktu o masie 15,00 g przeniesiono do zlewki i rozpuszczono w 100 g wody destylowanej w temperaturze  $20^\circ \text{C}$ . Pomimo intensywnego mieszania część próbki nie uległa rozpuszczeniu. Nierozpuszczony osad (produkt **A**) odsączono, przemyto alkoholem etylowym i po wysuszeniu zważono. Masa tego osadu wynosiła 11,22 g. Stwierdzono także, że roztwór wodny otrzymany po rozpuszczeniu części próbki (produkt **B**) lekko zakwaszony kwasem azotowym odbarwia roztwór  $\text{KMnO}_4$ , oraz że nie zawiera on chloranów(V).

#### **Polecenia:**

- Podaj wzory i nazwy związków **A** oraz **B**, powstających podczas ogrzewania chloranu(V) potasu. Odpowiedź uzasadnij i potwierdź odpowiednimi obliczeniami. Przyjmij, że rozpuszczalność związku **A** w 100 g wody, w temperaturze  $20^\circ \text{C}$ , wynosi 1,50 g.
- Napisz równanie reakcji rozkładu chloranu(V) potasu zachodzącej w warunkach opisanych w zadaniu.
- Napisz w formie jonowej równanie reakcji zachodzącej w roztworze zawierającym produkt **B**, do którego dodano  $\text{KMnO}_4$  i zakwaszono.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:  
K - 39,10 g/mol; Cl - 35,45 g/mol; O - 16,00 g/mol

### Zadanie 3A

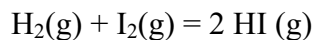
#### *Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej (część 1)*

Optymalizacja warunków prowadzenia reakcji chemicznych ma bardzo istotne znaczenie w codziennej praktyce laboratoryjnej i jest kluczowa dla projektowania syntez w skali przemysłowej. Wstępną ocenę przeprowadza się korzystając z odpowiednich danych termodynamicznych (w tym

także elektrochemicznych). Można dzięki nim określić m. in. kierunek samorzutnego przebiegu reakcji w określonych warunkach (np. dla wybranych wartości temperatury, ciśnień lub stężeń reagentów).

Poniższe przykłady ilustrują ten problem.

**1.** W naczyniu zamkniętym badano reakcję odwracalną syntezy jodowodoru:



Stwierdzono, że mieszanina reagentów w temperaturze  $T = 500 \text{ K}$  zawiera  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$ , których ciśnienia cząstkowe wynoszą odpowiednio 100, 50, 300 hPa. Dane termodynamiczne dotyczące substratów i produktu tej reakcji zamieszczone są w tabeli:

Substancja	$\Delta H_{tw}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	0,131
$\text{I}_2(\text{g})$	62,4	0,261
$\text{HI}(\text{g})$	26,5	0,207

**Polecenia:**

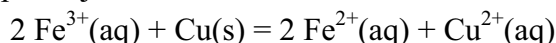
**1a.** Korzystając z danych zawartych w tabeli, oblicz wartość standardowej entalpii swobodnej  $\Delta G^{\circ}$  reakcji dla  $T = 500 \text{ K}$ . Przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury.

**1b.** Oblicz wartość stałej równowagi reakcji w temperaturze  $T = 500 \text{ K}$ . Ciśnienie standardowe  $p^{\circ} = 10^5 \text{ Pa}$ .

**1c.** Oblicz wartość ilorazu reakcji  $Q$  dla podanych warunków, a następnie określ kierunek jej samorzutnego przebiegu w tych warunkach (w stronę tworzenia, czy rozkładu jodowodoru).

Iloraz reakcji  $Q$  to iloraz iloczynów stężeń lub ciśnień cząstkowych produktów i substratów podniesionych do potęg, których wykładniki są równe współczynnikiem stechiometrycznym reagentów w równaniu reakcji.

**2.** Kierunek reakcji redoks opisanej równaniem:



dla reagentów w stanach standardowych, można określić na podstawie podanych niżej wartości standardowych potencjałów półogniw.

$$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}, E_1^{\circ} = -0,04 \text{ V}$$

$$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})/\text{Fe}, E_2^{\circ} = -0,44 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}, E_3^{\circ} = +0,34 \text{ V}$$

**Polecenia:**

**2a.** Udowodnij, że reakcja ta przebiega samorzutnie zgodnie z zapisem, tj. ze strony lewej na prawą (zakładając, że reagenty występują w stanach standardowych).

*Wskazówka:* Należy najpierw obliczyć potencjał standardowy  $E_4^{\circ}$  półogniwa  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

**2b.** Podaj wartość standardowego napięcia ogniwa  $E^{\circ}$  i standardowej entalpii swobodnej reakcji.

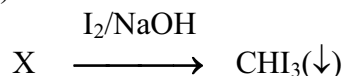
## **Zadanie 4A**

### ***Izomeria***

Izomeria jest zjawiskiem powszechnym w chemii organicznej. Na przykład pięciowęglowemu alkanowi można przyporządkować 3 różne struktury (*n*-pentan, izopentan, neopentan). Znacznie więcej izomerów będzie miał związek o masie molowej równej masie molowej pentanu, ale o następującym składzie pierwiastkowym: C - 66,63 %, H - 11,18 %, O - 22,19 %.

**Polecenia:**

- Wyznacz wzór sumaryczny związku o wyżej podanym składzie i wymień klasy (grupy) związków, do których mogą należeć jego izomery.
- Narysuj wzory półstrukturalne (szkieletowe) wszystkich możliwych związków o podanym składzie pierwiastkowym (jest ich 31, wliczając izomery cis-trans, enancjomery i wszystkie związki o budowie cyklicznej, np. pochodne cyklobutanu, cyklopropanu, oksiranu itp.).
- Wskaż, które spośród zaproponowanych związków tworzą izomery cis-trans.
- Znajdź w przedstawionych cząsteczkach związków asymetryczne atomy węgla i zaznacz je np. gwiazdką.
- Wskaż, te z wymienionych związków, które reagują z utworzeniem jodoformu w podanych warunkach (próba jodoformowa):

**Zadanie 5A****Węglowodory**

Węglowodór **A** jest gazem w temperaturze pokojowej, pod normalnym ciśnieniem. Węglowodór **B** ma masę molową dwa razy większą niż węglowodór **A**. Po reakcji z nadmiarem chloru, przebiegającej bez wydzielania się chlorowodoru, z węglowodoru **A** tworzy się produkt o masie molowej wynoszącej 269 % masy molowej substratu. Produkt ten zawiera asymetryczny atom węgla. Węglowodór **B** reaguje z chlorem w obecności światła, z wydzielaniem chlorowodoru. Jeżeli chlor nie jest użyty w nadmiarze, w reakcji powstaje tylko jedna monochloropochodna związku **B**. Bez dostępu światła węglowodór **B** z nie reaguje chlorem.

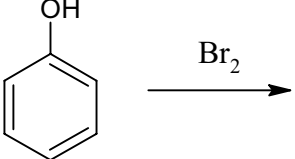
**Polecenie:** Przeprowadź niezbędne obliczenia i podaj wzory strukturalne związków **A** oraz **B**.

W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

C – 12,0 g/mol; H -1,0 g/mol; Cl – 35,5 g/mol.

**Zadanie 6A****Reakcje związków organicznych**

Uzupełnij poniższe schematy podając odpowiednie produkty reakcji:

1.	$H_3C-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+}$
2.	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ H_3C-C-OH \\   \\ CH_3 \end{array} \xrightarrow[H_2SO_4]{KBr}$
3.	 <p>The diagram shows a benzene ring with an OH group attached to the top carbon. An arrow points to the right with Br<sub>2</sub> written above it.</p>

4.	
5.	
6.	

### Zadanie 7 A.

#### *Stereoizomeria*

Narysuj wzory wszystkich możliwych stereoizomerów 3-bromo-butan-2-olu. Oznacz konfigurację każdego węgla chiralnego.

### CZĘŚĆ B: ZADANIA FAKULTATYWNE

#### Zadanie 1B

#### *Bufory redoks*

Pojęcie buforu kojarzy się z roztworem, którego pH nie zmienia się znacząco mimo dodatku mocnego kwasu lub zasady. Ma ono jednak znaczenie bardziej ogólne i dotyczy roztworów, gdzie utrzymywane jest stałe stężenie określonych jonów (nie tylko  $H^+$ ) lub utrzymywana jest stała wartość potencjału redoks. Bufory redoks mają szczególne znaczenie dla przebiegu reakcji utleniania i redukcji w żywym organizmie, w analizie chemicznej, a także w konstrukcji baterii i akumulatorów, gdzie napięcie powinno być stałe, niezależne od stopnia rozładowania.

#### *Polecenia:*

**A.** Oblicz zmianę potencjału, jaka nastąpiła w wyniku dodania  $1\text{ cm}^3$  roztworu  $FeCl_3$  o stężeniu  $0,1\text{ mol/dm}^3$  do:

**a1.**  $10\text{ cm}^3$  roztworu  $FeCl_2$  o początkowym stężeniu  $0,01\text{ mol/dm}^3$ , w którym 1 % jonów żelaza(II) zostało utlenionych do żelaza(III);

**a2.**  $10\text{ cm}^3$  roztworu zawierającego  $FeCl_2$  i  $FeCl_3$  w równych stężeniach wynoszących  $0,2\text{ mol/dm}^3$ ;

**a3.**  $10\text{ cm}^3$  wody pozostającej w kontakcie z drutem srebrnym pokrytym chlorkiem srebra;

**a4.**  $10\text{ cm}^3$  roztworu  $KCl$  o stężeniu  $3\text{ mol/dm}^3$  pozostającego w kontakcie z drutem srebrnym pokrytym chlorkiem srebra.

**B.** Wskaż, który z wymienionych roztworów (układów) jest najlepszym buforem redoks. Dla tego układu oblicz, jaką objętość roztworu  $FeCl_3$  o stężeniu  $0,1\text{ mol/dm}^3$  należy wprowadzić, aby nastąpiła zmiana potencjału redoks o 10 mV.

Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ .

Potencjały standardowe:  $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,770\text{ V}$ ;  $E^0(AgCl/Ag) = 0,222\text{ V}$ .

Iloczyn rozpuszczalności  $AgCl$ ,  $K_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-10}$

Stała Faradaya:  $F = 96484\text{ C/mol}$

Stała gazowa:  $R = 8,314\text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

## Zadanie 2B

### *Jonowy tlenek chloru*

Chlor tworzy szereg bardzo reaktywnych tlenków, rozkładających się gwałtownie z wydzieleniem chloru i tlenu. Jednym z nich jest związek (A) mający w temperaturze pokojowej postać oleistej, czerwono-brunatnej cieczy (t.t. 3,5°C). Tlenek ten zawiera 42,48 % mas. chloru. W fazie gazowej występuje on jako monomer, natomiast w fazie ciekłej tworzy dimery. W fazie stałej tlenek A posiada budowę jonową i należy traktować go jako sól – chloran(VII). Budowa ta znajduje odzwierciedlenie w niektórych reakcjach, np. w reakcji z wodą, w której powstaje mieszanina dwóch kwasów tlenowych. Tlenek A można otrzymać np. poprzez termiczny rozkład chloranu(VII) ksenonu(II), w wyniku którego oprócz związku A powstaje m.in. wolny ksenon.

### *Polecenia:*

- Podaj wzory oraz nazwy związku A w fazie gazowej, ciekłej i stałej (nazwę soli).
- Napisz równanie reakcji tlenku A z: 1) wodą oraz 2) bezwodnym fluorowodorem.
- Przedstaw budowę przestrzenną kationów oraz anionów występujących w związku A w fazie stałej.
- Napisz równanie reakcji otrzymywania tlenku A z chloranu(VII) ksenonu(II).

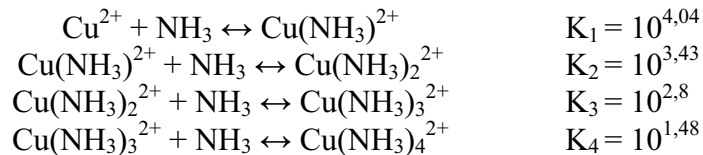
W obliczeniach przyjmij następujące wartości mas molowych:

Cl – 35,45 g/mol; O – 16,00 g/mol

## Zadanie 3B

### *Kompleksy miedzi(II)*

W temperaturze 25 °C wyznaczono stałe równowagi następujących reakcji:



### *Polecenia:*

- Oblicz wartość stałej równowagi ( $K_{\text{sum}}$ ) reakcji:  $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- Oblicz ułamek molowy jonów  $\text{Cu}^{2+}$  ( $x_{\text{Cu}^{2+}}$ ) w roztworze zawierającym niezwiązany amoniak o stężeniu  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Wykaż, że ułamek molowy  $x_{\text{Cu}^{2+}}$  nie zależy od całkowitego stężenia miedzi w roztworze.

$$x_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

- W temperaturze 25 °C, iloczyn rozpuszczalności szczawianu miedzi(II) wynosi  $4,43 \cdot 10^{-10}$ .

Sprawdź, czy po zmieszaniu  $100 \text{ cm}^3$  roztworu zawierającego kationy miedzi o całkowitym stężeniu  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$  i niezwiązany amoniak o stężeniu  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ , ze  $100 \text{ cm}^3$  roztworu szczawianu di-sodu o stężeniu  $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ , wytrąci się  $\text{CuC}_2\text{O}_4$ . Załóż, że objętość otrzymanego roztworu jest sumą objętości składników oraz, że można pominąć wzrost stężenia amoniaku spowodowany częściowym rozkładem kompleksu.

## Zadanie 4B

### *Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego*

A. Kuwetę o grubości 2,00 mm napełniono roztworem benzenu w nieabsorbującym rozpuszczalniku. Stężenie benzenu wynosiło  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Stwierdzono, że 52% promieniowania o długości fali 256 nm jest absorbowane przy przejściu przez warstwę roztworu benzenu.

*Polecenie:* Oblicz molowy współczynnik absorpcji benzenu dla tej długości fali.

**B.** W pewnym stopniu światło jest również absorbowane przez czystą wodę. Dla promieniowania o długości fali 500 nm, molowy współczynnik absorpcji czystej wody, w temperaturze pokojowej, wynosi  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Jeżeli światło przechodzi przez wodę morską, jej warstwa o grubości 1 m zmniejsza natężenie wiązki promieniowania o połowę.

**Polecenia:**

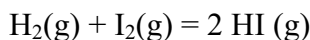
**b1.** Oblicz, ile procent promieniowania o długości fali 500 nm przechodzi przez warstwę czystej wody o grubości 10,0 m.

**b2.** Oblicz ile procent promieniowania przechodzi przez warstwę wody morskiej o grubości 10,0 m.

**Zadanie 5B**

**Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej (część 2)**

**A.** W jednym z zadań obowiązkowych tegorocznego folderu (3A), przedmiotem rozważań była odwracalna reakcja syntezy jodowodoru:



Stwierdzono, że mieszanina reagentów w temperaturze  $T = 600 \text{ K}$  zawiera  $\text{H}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$ , których ciśnienie cząstkowe ma wartość odpowiednio: 80, 40 i 400 hPa. Dane termodynamiczne dotyczące substratów i produktu tej reakcji zamieszczone są w tabeli:

Substancja	$\Delta H_{tw}^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{H}_2(\text{g})$	0	0,131
$\text{I}_2(\text{g})$	62,4	0,261
$\text{HI}(\text{g})$	26,5	0,207

**Polecenia:**

**a1.** Korzystając z powyższych danych oblicz wartość entalpii swobodnej reakcji  $\Delta G_r$  dla  $T = 600 \text{ K}$ .

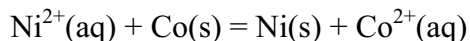
Przyjmij niezależność standardowej entalpii i entropii reakcji od temperatury. Entalpię swobodną reakcji obliczamy ze wzoru:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln Q$$

**a2.** Określ kierunek samorzutnego przebiegu reakcji dla podanych warunków – czy prowadzi ona do tworzenia czy rozkładu jodowodoru?

**a3.** Korzystając ze wzoru podanego w punkcie **a1.**, oblicz w jakiej temperaturze  $T_r$  mieszanina, której skład jest określony przez podane wyżej ciśnienia cząstkowe, będzie w stanie równowagi.

**B.** Rozważ reakcję redoks przebiegającą w temperaturze  $T = 298 \text{ K}$ :



**b1.** Korzystając z podanych wartości standardowych potencjałów półogniwi ( $T = 298 \text{ K}$ ), oblicz wartość entalpii swobodnej reakcji, a następnie odpowiedz, czy reakcja ta przebiega samorzutnie zgodnie z zapisem, tj. ze strony lewej na prawą, jeżeli stężenia jonów wynoszą  $c_{\text{Ni}^{2+}} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ ,  $c_{\text{Co}^{2+}} = 0,20 \text{ mol/dm}^3$ .

$$\text{Ni}^{2+}(\text{aq})/\text{Ni}, E_1^{\circ} = -0,23 \text{ V}$$

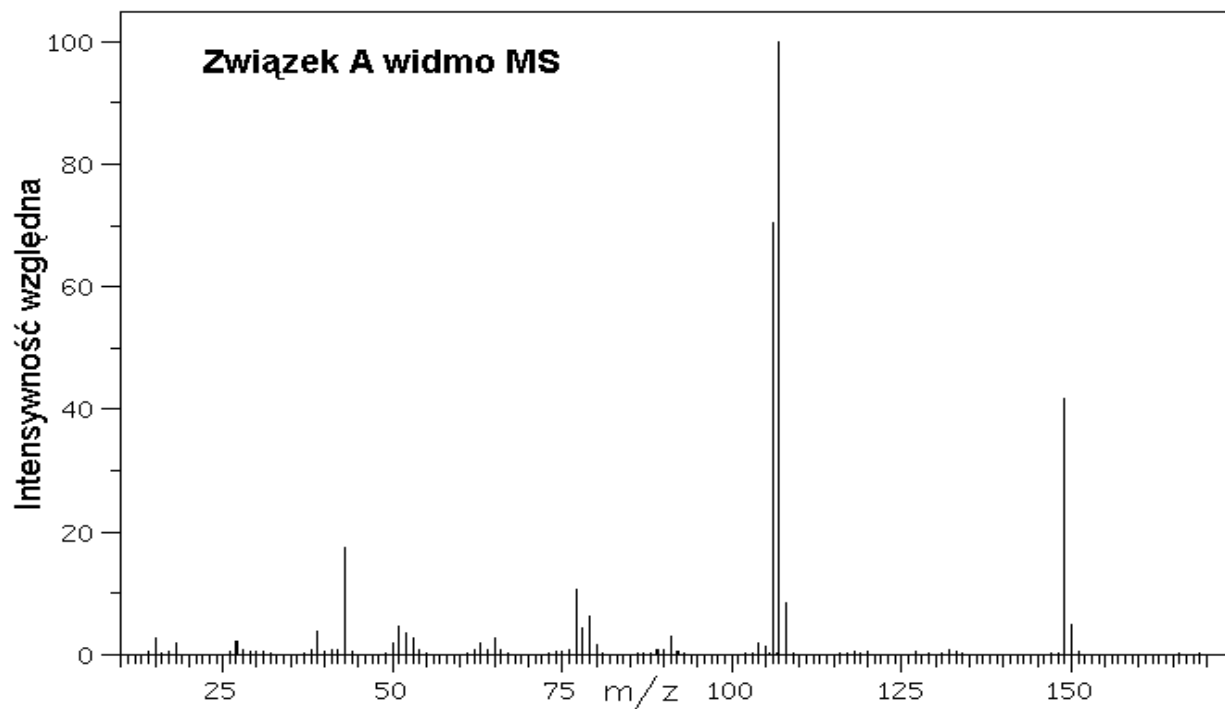
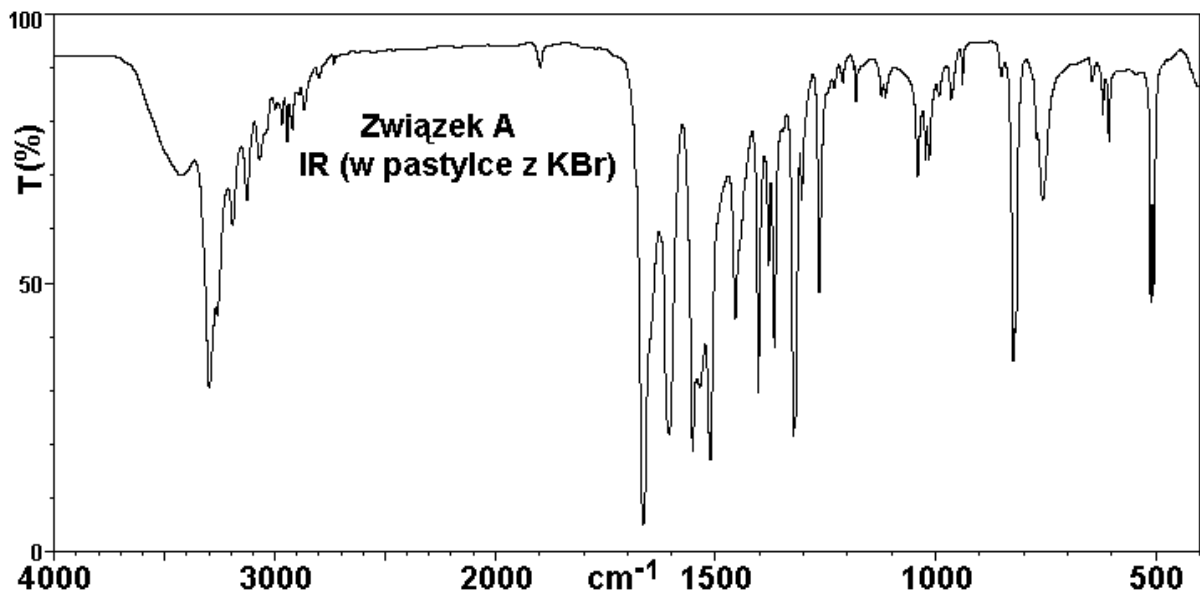
$$\text{Co}^{2+}(\text{aq})/\text{Co}, E_2^{\circ} = -0,28 \text{ V}$$

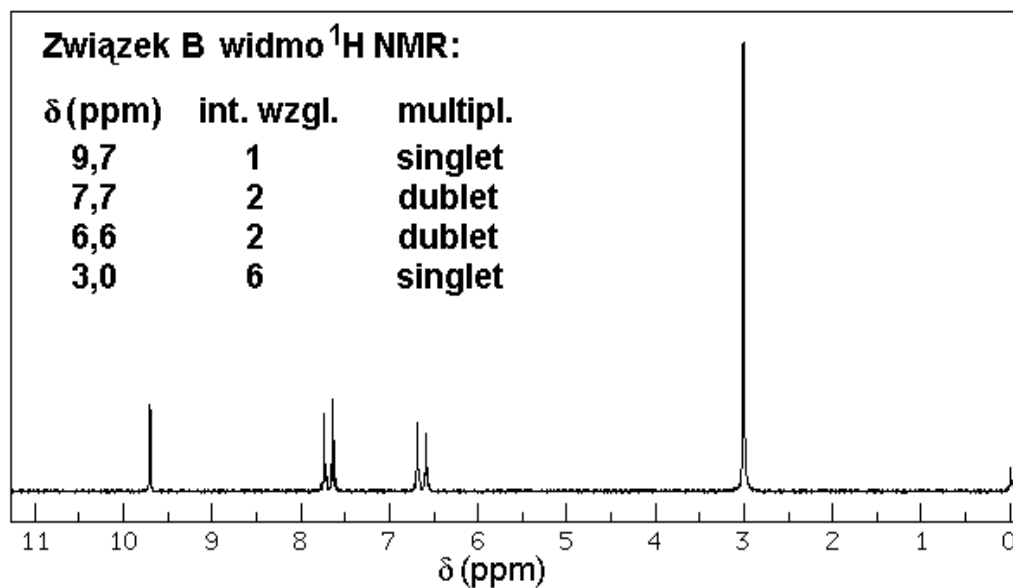
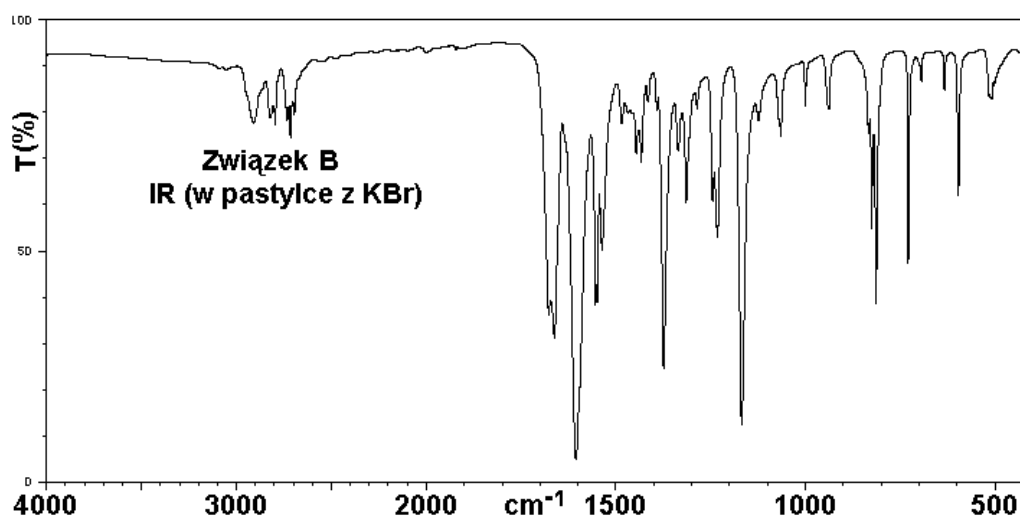
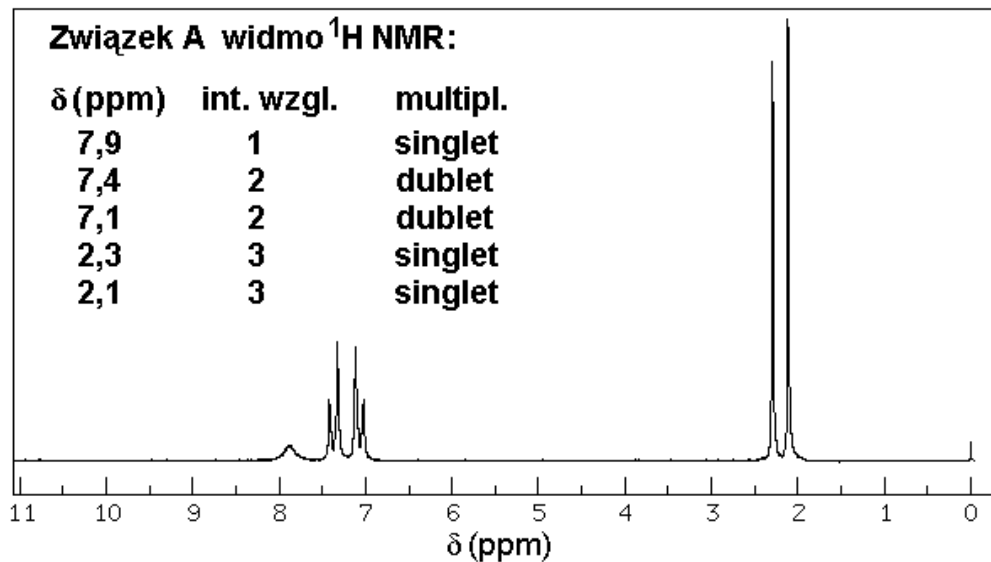
**b2.** Określ dla jakiego zakresu stężeń jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w badanym układzie jest możliwa reakcja odwrotna, tj. utleniania  $\text{Ni}(\text{s})$ , jeśli  $c_{\text{Co}^{2+}} = 2,0 \text{ mol/dm}^3$ .

## Zadanie 6B

### Zastosowanie spektroskopii do określania struktury związków organicznych

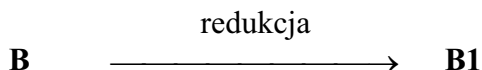
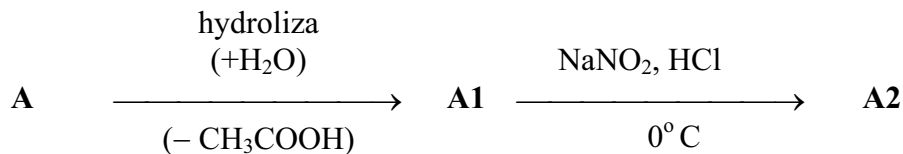
Związki **A** i **B** są izomerami o następującym składzie pierwiastkowym: C - 72,45%, H - 7,43%, N - 9,39%, O - 10,73%. Widma IR, MS i  $^1\text{H}$  NMR związku **A** oraz widma IR i  $^1\text{H}$  NMR związku **B** są przedstawione poniżej:



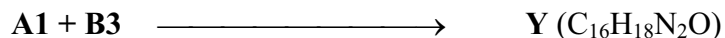
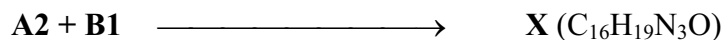




Związki te poddano reakcjom opisanym schematami:



Następnie przeprowadzono niżej przedstawione reakcje:



**Polecenia:**

a. Ustal budowę związków **A** i **B**;

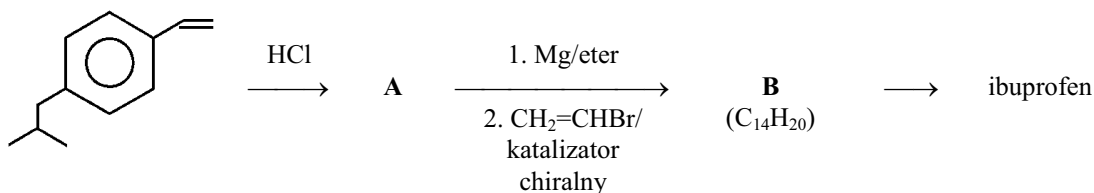
b. Podaj wzory strukturalne związków: **A**, **B**, **A1**, **A2**, **B1**, **B2**, **B3**, **X** i **Y**.

**Zadanie 7B**

**Kataliza enancjoselektywna**

Jeden ze znanych leków o działaniu przeciwbólowym i przeciwzapalnym, ibuprofen, o składzie pierwiastkowym: C - 75,7%, H - 8,8%, O - 15,5%, zawiera jeden asymetryczny atom węgla. Jest to związek krystaliczny, nierozpuszczalny w wodzie, rozpuszcza się natomiast w wodnych roztworach NaOH oraz NaHCO<sub>3</sub>. Substancją czynną farmakologicznie jest enancjomer o konfiguracji *S*, natomiast forma *R* jest nieaktywna, a nawet może osłabiać działanie leku. Z tego powodu poszukiwane są metody tzw. syntezy asymetrycznej, w której z substratu achiralnego otrzymuje się produkt o możliwie dużym nadmiarze enancjomerycznym pożądanego izomeru optycznego.

Schemat jednej z dróg syntezy ibuprofenu wygląda następująco:



Jeżeli podczas przejścia **A**→**B** (w 2. etapie) zastosuje się dobrze dobrany katalizator chiralny, to produktem głównym jest odpowiedni enancjomer związku **B**, który tworzy się z zadawalającym nadmiarem enancjomerycznym wynoszącym ponad 80 %. W ostatnim etapie reakcji, przebiegającym bez inwersji konfiguracji otrzymuje się ibuprofen o podobnym nadmiarze enancjomerycznym izomeru o konfiguracji *S*.

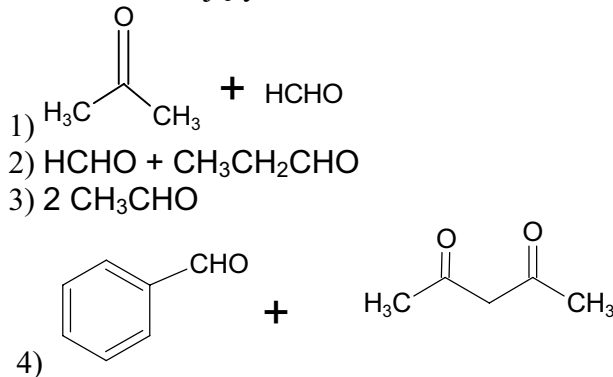
**Polecenia:**

- Podaj wzór strukturalny (np. szkieletowy) związku **A**;
- Podaj wzór stereochemiczny (*S*)-ibuprofenu;
- Podaj wzór stereochemiczny głównego produktu **B** i oznacz konfigurację absolutną (*R* lub *S*), na asymetrycznym atomie węgla;
- Spośród niżej podanych zestawów wybierz warunki przekształcenia związku **B** w ibuprofen i uzasadnij swój wybór.
  - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4, \Delta$
  - $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$
  - $\text{KMnO}_4, \text{NaIO}_4$
  - $\text{O}_3, \text{NaBH}_4$

**Zadanie 8B**

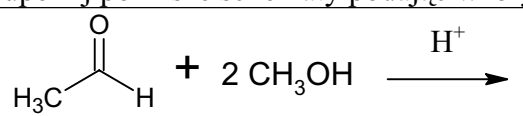
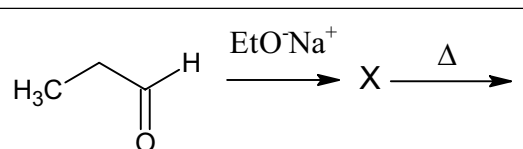
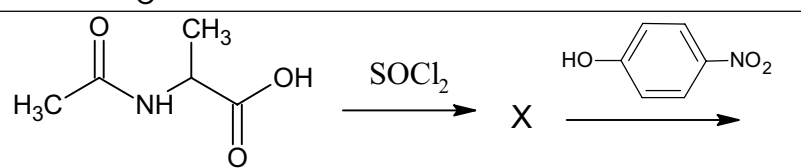
**Reakcje związków organicznych**

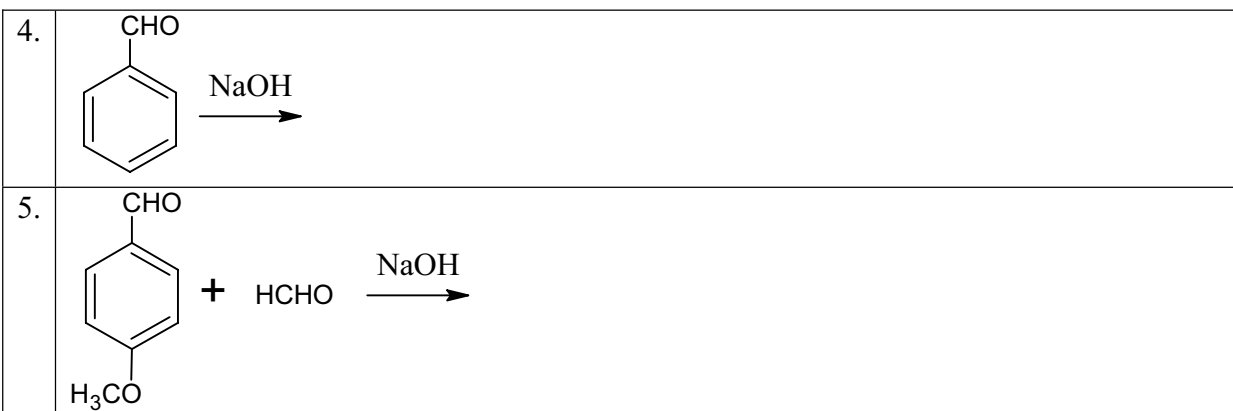
**A.** Poniższe wzory przedstawiają cztery zestawy związków będących produktami ozonolizy w warunkach redukujących.



**Polecenie:** Przedstaw za pomocą wzorów strukturalnych (szkieletowych) substraty tych czterech reakcji ozonolizy.

**B.** Uzupełnij poniższe schematy podając wzory produktów przedstawionych reakcji:

1.	
2.	
3.	



### Zadanie 9B

#### *Struktura peptydu*

Określ sekwencję 6-peptydu na podstawie poniższych danych:

- hydroliza w środowisku kwaśnym daje: 2Leu, Lys, Phe, Ser, Tyr;
- karboksypeptydaza A uwalnia Tyr;
- odczynnik Edmana uwalnia Leu;
- w wyniku działania trypsyną powstaje: Leu-Lys oraz Phe-Leu-Ser-Tyr;
- pod wpływem chymotrypsyny powstaje: Leu-Lys-Phe oraz Leu-Ser-Tyr.

### Zadanie 10B

#### *Konduktometria*

Roztwory elektrolitów charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym a nośnikami prądu są w nich jony. Jeśli do roztworu elektrolitu zanurzy się dwie blaszki platynowe i przyłoży zmienne pole elektryczne to można zmierzyć opór roztworu między elektrodami. Przewodnictwo  $L$  jest zdefiniowane jako odwrotność oporu i jego jednostką jest S (Siemens), odwrotność  $\Omega$  (Ohma).

Przewodnictwo jest powiązane z kształtem elektrod i całkowitym stężeniem jonów w roztworze zależnością:

$$L = 10^{-3} \chi^{-1} \sum_i z_i C_i \lambda_i$$

gdzie:  $\chi$  – stała naczynka czyli stosunek odległości elektrod do ich powierzchni [ $\text{cm}^{-1}$ ]

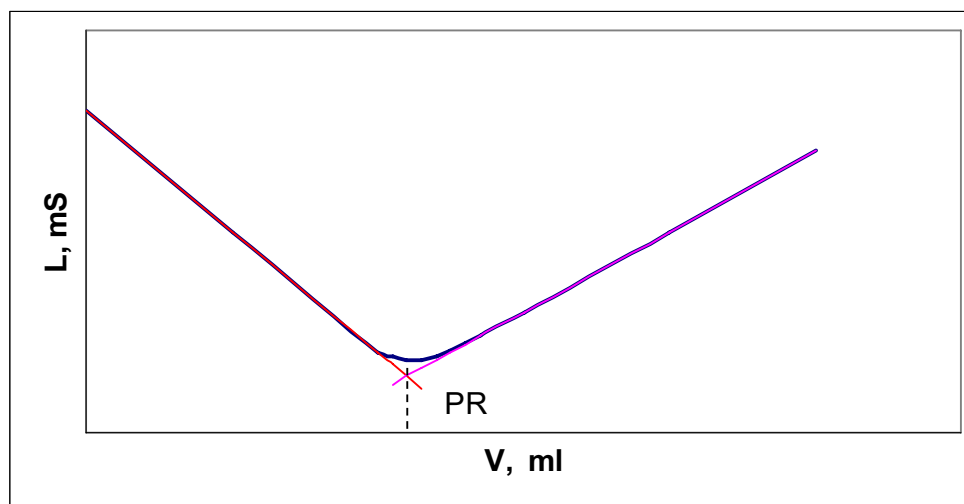
$C_i$  – stężenie molowe i-tego jonu o ładunku  $z_i$

$\lambda_i$  - molowe przewodnictwo jonowe.

Wielkość  $\lambda$  mówi o względnym udziale jonu w przewodnictwie roztworu. Zależy od całkowitego stężenia jonu w roztworze i wzrasta ze spadkiem stężenia. Wielkość  $\lambda^0$  odpowiada zbliżeniu się stężenia do 0 i nosi nazwę granicznego przewodnictwa molowego – wielkości charakterystycznej dla danego jonu, związanej z ruchliwością jonu w roztworze. W tabeli podano wartości  $\lambda^0$  [ $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ] w temperaturze 25 °C, dla kilku jonów:

KATION	$\lambda^0$	ANION	$\lambda^0$
$\text{H}^+$	349,8	$\text{OH}^-$	198,6
$\text{K}^+$	73,5	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	80,0
$\text{NH}_4^+$	73,5	$\text{Br}^-$	78,1
$\text{Ag}^+$	61,9	$\text{I}^-$	76,8
$1/2 \text{Ca}^{2+}$	59,5	$\text{Cl}^-$	76,4
$1/2 \text{Mg}^{2+}$	53,1	$\text{NO}_3^-$	71,4
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9

Przewodnictwo roztworu nie jest selektywne, mierzona wartość jest sumaryczna dla wszystkich jonów obecnych w roztworze. Jednak poszczególne jony, dzięki różnej wartości  $\lambda^0$  niejednakowo wpływają na przewodnictwo roztworu. Na szczególną uwagę zasługują duże wartości  $\lambda^0$  dla jonów  $H^+$  i  $OH^-$ . Stwarza to możliwość konduktometrycznego wyznaczenia punktu końcowego w miareczkowaniach alkacymetrycznych. Należy zaznaczyć, że przewodnictwo roztworu nie zmienia się liniowo z ilością dodanego titranta, ze względu na rozcieńczenie roztworu oraz reakcje hydrolizy. Typowa krzywa miareczkowania mocnego kwasu HCl mocną zasadą NaOH ma przebieg przedstawiony na rysunku.



Lewy prostoliniowy odcinek krzywej miareczkowania odpowiada ubywaniu w roztworze ruchliwych jonów  $H^+$ , wiązanych przez jony  $OH^-$  z utworzeniem wody. Przybywa, co prawda, jonów  $Na^+$ , ale mają one zdecydowanie niższą ruchliwość niż jony wodorowe i przewodnictwo roztworu spada. Prawy prostoliniowy odcinek krzywej miareczkowania obrazuje wzrost przewodnictwa dzięki wprowadzaniu do roztworu jonów  $Na^+$  i ruchliwych  $OH^-$ . Te dwie krzywe przecinają się w punkcie odpowiadającym objętości titranta potrzebnej do osiągnięcia punktu równoważnikowego, tj. całkowitego odmiareczkowania kwasu.

Czysta woda jest bardzo złym przewodnikiem prądu. Pomiar przewodnictwa roztworu dostarcza informacji o zawartości elektrolitów. Może więc być wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia wody. Przewodnictwo roztworów mocnych elektrolitów wzrasta w przybliżeniu liniowo ze wzrostem stężenia, dopóki nie osiągnie ono 10-20%. Przy większych stężeniach przewodnictwo ponownie maleje, gdyż przyciąganie międzyjonowe utrudnia swobodny ruch jonów w roztworze. Konduktometr dostosowany do określenia stężenia jednej substancji może być zaopatrzony w skalę np. 2-25%  $H_2SO_4$ .

Zadanie:

Oznaczano w roztworze kwas solny i kwas octowy obok siebie metodą miareczkowania konduktometrycznego. Porcję  $50\text{ cm}^3$  mieszaniny oznaczanych kwasów miareczkowano roztworem wodorotlenku sodu, uzyskując następujące dane:

V titranta, $\text{cm}^3$	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Przewodnictwo, mS	45,0	34,1	23,1	12,2	4,2	7,2	10,2	17,1	26,4	35,8

**Polecenia:**

- Narysuj krzywą miareczkowania i podaj interpretację jej poszczególnych fragmentów.
- Oblicz zawartość poszczególnych kwasów w badanym roztworze wiedząc, że stężenie roztworu NaOH wynosi  $0,1012\text{ mol/dm}^3$ .

## **Zadanie 11B**

### ***Stopień utlenienia a właściwości substancji***

Chlor tworzy wiele kwasów, w których występuje na różnych stopniach utlenienia, od –I w kwasie chlorowodorowym do VII w kwasie chlorowym(VII). Nie wszystkie kwasy są trwałe, natomiast sole charakteryzują się większą trwałością, choć niektóre występują jedynie w roztworze wodnym. Właściwości chemiczne tych związków są bardzo różne, a ich przeznaczenie jest wielorakie. Często występuje konieczność ich identyfikacji lub potwierdzenia czystości.

W czterech próbkach opisanych numerami 1 – 4, znajdują się roztwory sześciu soli tzn. dwie próbki zawierają po jednej substancji rozpuszczonej, a w pozostałych są mieszaniny dwóch substancji. Solami tymi są:

azotan(V) srebra ( $\text{AgNO}_3$ )	chlorań(I) sodu ( $\text{NaClO}$ )
chlorań(VII) sodu ( $\text{NaClO}_4$ )	chlorek potasu ( $\text{KCl}$ )
chlorań(V) potasu ( $\text{KClO}_3$ )	jodek sodu ( $\text{NaI}$ )

Stężenie  $\text{KCl}$  i  $\text{NaClO}_4$  wynosi około  $2 \text{ mol/dm}^3$ , a  $\text{KClO}_3$  ok.  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ . Stężenie  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$  i  $\text{NaI}$  nie przekracza  $0,1 \text{ mol/dm}^3$ . Wszystkie roztwory są klarowne.

Dokonano identyfikacji substancji zawartych w próbkach mając do dyspozycji:  
roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu  $1 \text{ mol/dm}^3$ ,  
papierki uniwersalne,  
oranż metylowy,  
stały siarczan(VI) żelaza(II) (katalizator w reakcji redoks chlorań(V))  
etanol.

W wyniku przeprowadzonych prób stwierdzono, że odczyn roztworów jest obojętny (papierki uniwersalne nie zmienia zabarwienia) za wyjątkiem próbki 3, w której roztworze papierki na chwilę stały się granatowy, po czym się odbarwiły.

Dodanie  $1 \text{ cm}^3$  etanolu do  $1 \text{ cm}^3$  roztworu z próbek 1, 2 i 4 nie spowodowało żadnej reakcji.

Pobrano po  $1 \text{ cm}^3$  roztworu z badanych próbek i dodano po kilka kropli kwasu siarkowego(VI). Roztwór z próbki 3 przyjął barwę brunatną. W pozostałych roztworach nie zaobserwowano żadnej reakcji. Dodano więc do nich po kropli oranżu metylowego i po kilka kryształków  $\text{FeSO}_4$ . Czerwona barwa pozostała niezmienną w roztworach z próbek 2 i 4, natomiast roztwór z próbki 1 uległ odbarwieniu.

Reakcje krzyżowe pomiędzy roztworami z badanych próbek dały następujące wyniki:

próbka 1 i 2 - nikły, biały, krystaliczny osad, po dodaniu etanolu osad obfity;

próbka 1 i 3 - brak reakcji;

próbka 1 i 4 - biały, serowaty osad, ciemniejący na świetle;

próbka 2 i 3 - brak reakcji;

próbka 2 i 4 - brak reakcji

próbka 3 i 4 - żółtopomarańczowy, serowaty osad

### ***Polecenia:***

- Rozpatrz wszystkie składy mieszanin uwzględniając założenia zadania, oraz to, że każda sól występuje tylko raz.
- Podaj, jakie sole występują w poszczególnych próbkach i zapisz, w formie jonowej równania reakcji zachodzących w czasie przeprowadzonej identyfikacji.

## Rozwiązania zadań etapu wstępnego

### CZĘŚĆ A – ZADANIA OBOWIĄZKOWE

#### Zadanie 1A

##### *Analiza mieszaniny soli*

Próbka bezwodnego  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  o masie 4,163 g stanowi 25,4 milimola (masa molowa  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  wynosi 164,1 g/mol). Po częściowym uwodnieniu sumaryczna liczba moli różnych form azotanu(V) wapnia pozostanie niezmienną. Przyrost masy dotyczy pochłoniętej wody. Liczba milimoli przyłączonej wody to  $0,578 \cdot 1000 / 18,02 = 32,1$  milimola.

Przyjmując, że  $x$ : liczba milimoli bezwodnego  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $y$ : liczba milimoli  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $z$ : liczba milimoli  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , uwzględniając że efekt cieplny rozpuszczania mieszaniny soli jest zerowy, można utworzyć układ trzech równań z trzema niewiadomymi:  $x$ ,  $y$  i  $z$ :

$$x + y + z = 25,4$$

$$x \Delta H_0 + y \Delta H_2 + z \Delta H_3 = 0$$

$$2y + 3z = 32,1$$

Po podstawieniu wartości  $\Delta H_0$ ,  $\Delta H_2$  i  $\Delta H_3$  i rozwiązaniu, otrzymujemy:  $x = 12,2$  milimola,  $y = 7,5$  milimola,  $z = 5,7$  milimola. Łączna liczba milimoli azotanu(V) wapnia (niezależnie od stopnia uwodnienia) to 25,4.

Ułamki molowe wynoszą:  $12,2 / 25,4 = 0,48$  dla  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $7,5 / 25,4 = 0,30$  dla  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $5,7 / 25,4 = 0,22$  dla  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

#### Zadanie 2A

##### *Związki chloru na różnych stopniach utlenienia*

a.  $\text{KClO}_3$  ogrzewany powyżej temperatury topnienia ( $356^\circ\text{C}$ ) ulega reakcji dysproporcjonacji redoks, w wyniku której powstają:

produkt **A** – chloran(VII) potasu (nadchloran potasu),  $\text{KClO}_4$ . Jest on jedną z nielicznych trudno rozpuszczalnych soli potasu, a jedyną spośród soli z anionem zawierającym chlor.

produkt **B** – chlorek potasu,  $\text{KCl}$ . Aniony chlorkowe mają właściwości redukujące i w środowisku kwaśnym odbarwiają roztwór  $\text{KMnO}_4$ .

##### Obliczenia:

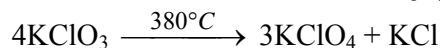
Na podstawie reakcji rozkładu  $\text{KClO}_3$  i znajomości początkowej ilości tej soli (rozkład zachodzi bez wydzielanie gazu, czyli nie wystąpił ubytek masy) obliczamy teoretyczne ilości powstających produktów:

$$m_{\text{KCl}} = 15,00\text{g} \cdot 74,55\text{g} / (4 \cdot 122,55\text{g}) = 2,28\text{g} \quad m_{\text{KClO}_4} = 15,00\text{g} - 2,28\text{g} = 12,72\text{g}$$

Ilość  $\text{KClO}_4$  rozpuszczonego w wodzie wynosi: 1,50g, czyli w wyniku reakcji otrzymano:  $11,22\text{g} + 1,50\text{g} = 12,72\text{g}$

Czyli ilość powstałego nadchloranu potasu jest zgodna z teoretyczną, co potwierdza wcześniej zidentyfikowane produkty.

b.  $\text{KClO}_3$  ogrzewany w temperaturze około  $380^\circ\text{C}$  rozkłada się zgodnie z równaniem reakcji:



c. Po dodaniu  $\text{KMnO}_4$  i zakwaszeniu, w roztworze zawierającym produkt B zaszła reakcja opisana równaniem:  $10\text{Cl}^- + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 24\text{H}_2\text{O}$

#### Zadanie 3A

##### *Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej (część 1)*

1a. Obliczamy wartość standardowej entalpii swobodnej

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ =$$

$$= 2 \Delta H_{\text{tw}}^\circ(\text{HI}) - \Delta H_{\text{tw}}^\circ(\text{H}_2) - \Delta H_{\text{tw}}^\circ(\text{I}_2) - T [2 S_m^\circ(\text{HI}) - S_m^\circ(\text{H}_2) - S_m^\circ(\text{I}_2)] =$$

$$= 2 \cdot 26,5 - 0 - 62,4 - 500 \cdot (2 \cdot 0,207 - 0,131 - 0,261) = -20,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

**1b.** Obliczamy wartość entalpii swobodnej reakcji dla podanych ciśnień cząstkowych:

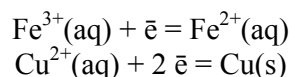
$$\begin{aligned}\Delta G_r^{\circ} &= -RT \ln K \\ K &= \exp(-\Delta G_r^{\circ} / RT) \\ K &= \exp(-\Delta G_r^{\circ} / RT) \\ K &= 135,3\end{aligned}$$

**1c.** Obliczamy iloraz reakcji  $Q$  dla podanych wartości ciśnień cząstkowych

$$Q = \frac{(p_{\text{HI}} / p^{\circ})^2}{(p_{\text{H}_2} / p^{\circ})(p_{\text{I}_2} / p^{\circ})} = \frac{0,3^2}{0,1 \cdot 0,05} = 18$$

Ponieważ  $Q < K$ , reakcja będzie przebiegać w stronę tworzenia jodowodoru.

**2a.** W badanym układzie przebiegają następujące reakcje półokwowe:



Należy zatem obliczyć potencjał standardowy  $E_4^{\circ}$  półogniwa  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

Korzystamy z ogólnej zależności pomiędzy standardową entalpią swobodną i potencjałem standardowym:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ} &= -z F E^{\circ} \\ \Delta G_1^{\circ} &= \Delta G_4^{\circ} + \Delta G_2^{\circ} \\ -z_1 F E_1^{\circ} &= -z_4 F E_4^{\circ} - z_2 F E_2^{\circ} \\ E_4^{\circ} &= \frac{z_1 E_1^{\circ} - z_2 E_2^{\circ}}{z_4} \\ E_4^{\circ} &= 3 \cdot (-0,04) - 2 \cdot (-0,44) = +0,76 \text{ V}\end{aligned}$$

$$E_4^{\circ} > E_3^{\circ}$$

Oznacza to, że następuje redukcja jonów  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$  i utlenianie miedzi do jonów  $\text{Cu}^{2+}$ .

**2b.** Standardowe napięcie ogniwa wynosi  $E^{\circ} = E_4^{\circ} - E_3^{\circ} = 0,76 - 0,34 = 0,42 \text{ V}$

$$\Delta G_r^{\circ} = -2 F \cdot E^{\circ} = -2 \cdot 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,42 \text{ V} = -81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

#### **Zadanie 4A**

##### ***Izomeria***

**a.** Ustalamy wzór sumaryczny:

66,63 / 12 : 11,18 / 1 : 22,19 / 16  $\cong$  5,55 : 11,18 : 1,39  $\cong$  3,99 : 8,04 : 1  $\cong$  4 : 8 : 1. A zatem wzór związku to:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Masa cząsteczkowa obliczona dla tego wzoru równa się (z dokładnością do 0,05) masie molowej pentanu ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ). Ze wzoru sumarycznego wynika, że w cząsteczkach rozpatrywanych izomerów występuje jeden atom tlenu i wiązanie podwójne albo układ cykliczny. W rachubę wchodzi więc następujące klasy związków:

- I. alkenole,
- II. etery z podstawnikiem alkenylovym,
- III. aldehydy,

- IV. ketony,
- V. etery cykliczne,
- VI. cykloalkanole,
- VII. etery z podstawnikiem cykloalkilowym.

**b. c. d.** Oto pełny zestaw możliwych izomerów:

I. alkenole:

1.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ,
- 2,3.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}^*\text{HOH}-\text{CH}_3$  (*R* i *S*),
- 4,5.  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  (*cis* i *trans*),
6. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

W powyższym zestawieniu izomerów pominięto tzw. alkohole winylowe, nietrwałe formy enolowe aldehydów i ketonów (aldehydy i ketony wraz z ich odpowiednimi enolami będziemy liczyć jako jeden związek).

II. etery z podstawnikiem alkenylowym:

7.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ ,
8.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ,
- 9,10.  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3$  (*cis* i *trans*),
11. 
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$$

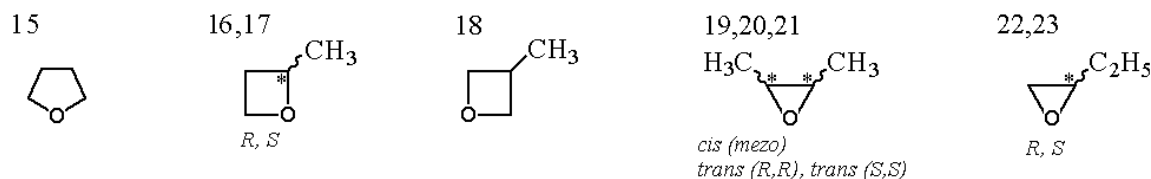
III. aldehydy:

12.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$ ,
13.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHO}$ ,

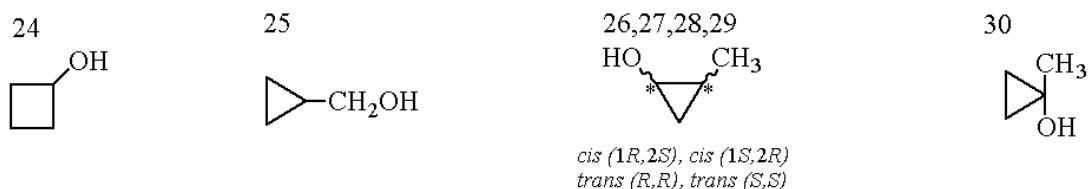
IV. ketony:

14.  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ ,

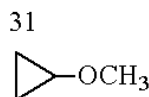
V. etery cykliczne:



VI. cykloalkanole:



VII. etery z podstawnikiem cykloalkilowym:



**e.** Pozytywny wynik (wytrącanie się żółtego osadu jodoformu) obserwuje się w próbach z metyloketonami oraz z łańcuchowymi alkoholami drugorzędowymi z grupą OH przy drugim atomie węgla. Spośród wymienionych wyżej izomerów znajdujemy związki: 2, 3, 14.



## Zadanie 5A

### Węglowodory

Wiemy, że węglowodór **A** zawiera wiązanie(a) wielokrotne. Z uwagi na to, że nie możemy wykluczyć alkinów i dienów liczymy masę molową węglowodoru **A** w dwóch wariantach:

- zakładamy jedno podwójne wiązanie:

$$M^1 + 71 = 2,69 M^1, \text{ stąd: } M^1 = 71 / 1,69 = 42 \text{ g/mol.}$$

- zakładamy dwa podwójne wiązania bądź wiązanie potrójne:

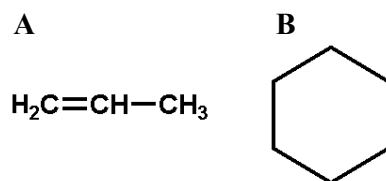
$$M^2 + 142 = 2,69 M^2, \text{ stąd: } M^2 = 142 / 1,69 = 84 \text{ g/mol.}$$

Masa 42 g/mol odpowiada wzorowi  $C_3H_6$ , natomiast 84 g/mol – węglowodorowi  $C_6H_{12}$ . Widzimy, że drugi wariant nie spełnia warunków chemicznych zadania, bowiem z wyprowadzonego wzoru wynika obecność tylko jednego wiązania podwójnego, a poza tym węglowodory sześciowęglowe są cieczami w temperaturze pokojowej.

Szukany związek jest więc propen. Cyklopropan odrzucamy, gdyż po jego ewentualnej reakcji z chlorem powstawałby 1,3-dichloropropan, który nie ma asymetrycznych atomów węgla.

Węglowodór **B** musi mieć wzór sumaryczny  $C_6H_{12}$ . Nie zawiera on wiązania podwójnego, więc jest cykloalkanem. Spośród możliwych izomerów wybieramy cykloheksan, który jest związkiem o budowie symetrycznej i tworzy tylko jeden produkt jakiegokolwiek podstawienia.

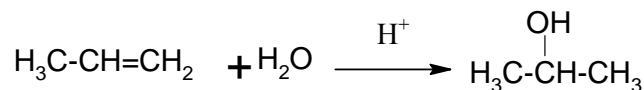
Szukane wzory strukturalne to:



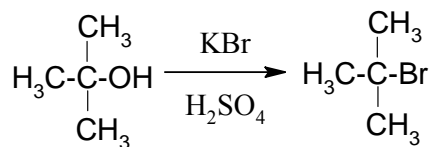
## Zadanie 6A

### Reakcje związków organicznych

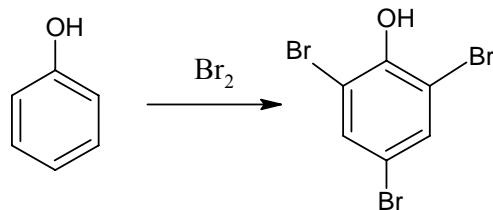
- 



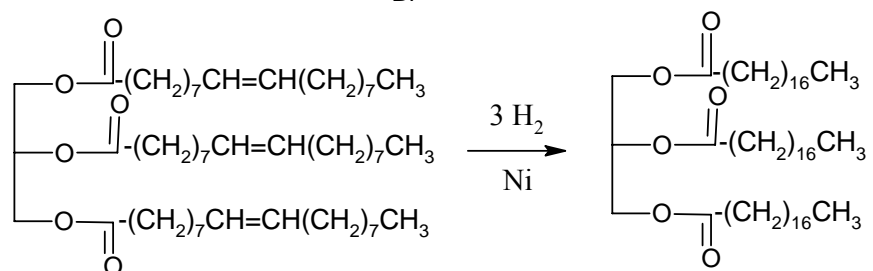
- 
- 

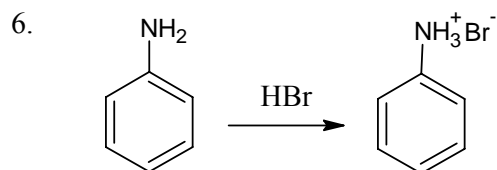
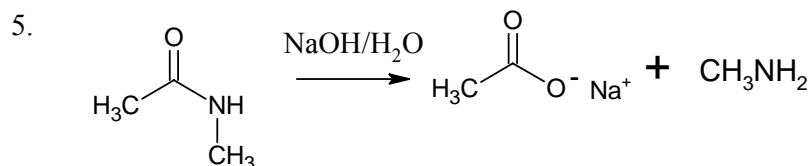


- 
- 
- 



- 
- 
- 
- 

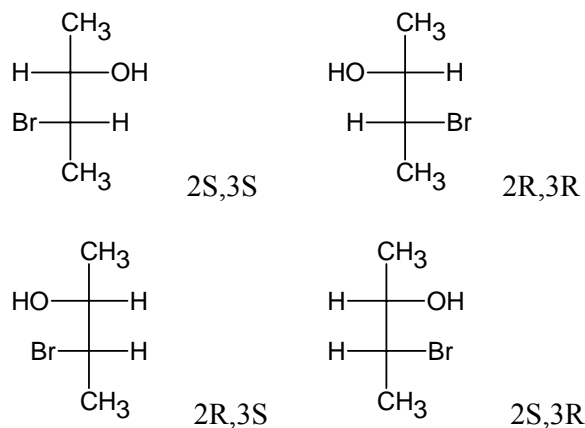




### Zadanie 7A

#### *Stereoizomeria*

Wzory stereoizomerów 3-bromo-butan-2-olu:



### CZĘŚĆ B – zadania fakultatywne

#### Zadanie 1B

##### *Bufory redoks*

A. Korzystamy z równania Nernsta:

$$E = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

a1. Początkowo stężenia wynosiły:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \cdot 0,99 \text{ mol/dm}^3 = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ,  
 $[\text{Fe}^{3+}] = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ .

Po podstawieniu do równania Nernsta:

$$E = 0,770 \text{ V} + (8,314 \cdot 298)/(96484) \ln(10^{-4}/9,9 \cdot 10^{-3}) = 0,651 \text{ V}$$

Po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$  nowe stężenia wyniosły:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 9,9 \cdot 10^{-3} \cdot 10/(10+1) \text{ mol/dm}^3 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3;$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = (10^{-4} \cdot 10 + 1 \cdot 0,1)/(10 + 1) = 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3.$$

Po podstawieniu ich do równania Nernsta otrzymujemy:

$$E = 0,770 + (8,314 \cdot 298)/(96484) \ln(9,2 \cdot 10^{-3}/9 \cdot 10^{-3}) = 0,771 \text{ V}$$

Wzrost potencjału wynosi:  $0,771 \text{ V} - 0,651 \text{ V} = 0,120 \text{ V}$ .

a2. Początkowo stężenia wynosiły:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0,2 \text{ mol/dm}^3$ .

Po podstawieniu do równania Nernsta:

$$E = 0,770 \text{ V} + (8,314 \cdot 298)/(96484) \ln(0,2/0,2) = 0,770 \text{ V}$$

Po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$  nowe stężenia wyniosły:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \cdot 10 / (10 + 1) \text{ mol/dm}^3 = 0,18 \text{ mol/dm}^3;$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = (0,2 \cdot 10 + 1 \cdot 0,1) / (10 + 1) = 0,19 \text{ mol/dm}^3.$$

Po podstawieniu do równania Nernsta otrzymujemy:

$$E = 0,770 + (8,314 \cdot 298) / (96484) \ln(0,19 / 0,18) = 0,771 \text{ V}.$$

Wzrost potencjału wynosi:  $0,771 \text{ V} - 0,770 \text{ V} = 0,001 \text{ V}$ .

**a3.** Dla układu redoks AgCl/Ag ustala się równowaga:  $\text{AgCl} + e \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$  opisywana równaniem Nernsta:

$$E = E^0(\text{AgCl/Ag}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{[\text{Cl}^-]}.$$

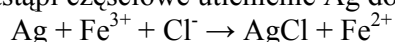
Stężenie jonów  $\text{Cl}^-$  jest określone przez rozpuszczalność AgCl. Zakładając, że rozpuszczalność molowa wynosi  $S$ , stężenia jonów  $\text{Ag}^+$  i  $\text{Cl}^-$  będą równe  $S$ . Ponieważ

$$K_{s0} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \cdot S, \text{ stąd } S = (K_{s0})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3.$$

Po podstawieniu do równania Nernsta:

$$E = 0,222 + (8,314 \cdot 298 / 96484) \ln(1 / 1,3 \cdot 10^{-5}) = 0,511 \text{ V}.$$

Po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$  nastąpi częściowe utlenienie Ag do AgCl:



Do roztworu zostaną wprowadzone jony  $\text{Cl}^-$ , które częściowo zostaną związane w AgCl.

Nowe stężenie jonów  $\text{Cl}^-$ :  $[\text{Cl}^-] = 0,1 \cdot 1,2 / (1 + 10) = 0,018 \text{ mol/dm}^3$  (pomijamy udział z rozpuszczania AgCl jako bardzo mały).

Po podstawieniu do równania Nernsta:

$$E = 0,222 + (8,314 \cdot 298 / 96484) \ln(1 / 0,018) = 0,325 \text{ V}.$$

Obniżenie potencjału wynosi:  $0,511 \text{ V} - 0,325 \text{ V} = 0,186 \text{ V}$ .

**a4.** Początkowo  $[\text{Cl}^-] = 3 \text{ mol/dm}^3$ .

Po podstawieniu do równania Nernsta:

$$E = 0,222 + (8,314 \cdot 298 / 96484) \ln(1/3) = 0,193 \text{ V}.$$

Po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$ , nowe  $[\text{Cl}^-] = (0,1 \cdot 1,2 + 3 \cdot 10) / (10 + 1) = 2,75 \text{ mol/dm}^3$ .

Po podstawieniu do równania Nernsta:

$$E = 0,222 + (8,314 \cdot 298 / 96484) \ln(1/2,75) = 0,196 \text{ V}.$$

wzrost potencjału wynosi:  $0,196 \text{ V} - 0,193 \text{ V} = 0,003 \text{ V}$ .

**B.** Najlepszym buforem redoks jest roztwór z punktu **a2**.

Zmiana (wzrost) potencjału o 10 mV oznacza, że po dodaniu roztworu  $\text{FeCl}_3$  potencjał powinien wynosić 0,780 V. Przyjmując jako  $x$  liczbę milimoli wprowadzonego  $\text{FeCl}_3$ , a  $V$  – objętość końcową roztworu, możemy zapisać:  $[\text{Fe}^{3+}] = (0,2 \cdot 10 + x) / V$ ;  $[\text{Fe}^{2+}] = (0,2 \cdot 10) / V$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{(0,2 \cdot 10 + x) \cdot V}{0,2 \cdot 10 \cdot V} = 0,780.$$

Stąd  $x = 0,95$  milimola. Objętość dodanego roztworu wynosi:  $0,95 / 0,1 = 9,5 \text{ cm}^3$ .

## **Zadanie 2B**

### ***Jonowy tlenek chloru***

**a.** Znając skład pierwiastkowy związku **A** można obliczyć, że stosunek molowy Cl : O wynosi:  $42,48 / 35,45 : 57,52 / 16,00 = 1 : 3$ , co odpowiada tlenkowi  $\text{ClO}_3$ .

Wzory i nazwy związku A:

w fazie gazowej:  $\text{ClO}_3$  – tritlenek chloru

w fazie ciekłej:  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  – heksatlenek dichloru

w fazie stałej:  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  lub  $[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$  – chloran(VII) chlorylu.

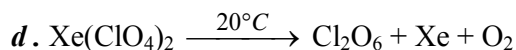
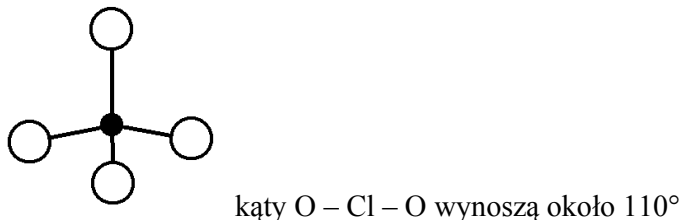
**b.** 1)  $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HClO}_4$

2)  $\text{Cl}_2\text{O}_6 + \text{HF} \rightarrow \text{ClO}_2\text{F} + \text{HClO}_4$

c. Budowa przestrzenna kationu  $\text{ClO}_2^+$ :



Budowa przestrzenna anionu  $\text{ClO}_4^-$ :



### Zadanie 3B

#### **Kompleksy miedzi(II)**

a. Można wykazać, że:  $K_{\text{sum}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$

Podstawiając odpowiednie wartości liczbowe otrzymujemy:  $K_{\text{sum}} = 10^{11,75}$

b. We wzorze na  $x_{\text{Cu}^{2+}}$ , za stężenia kolejnych kompleksów amoniakalnych podstawiamy wyrażenia wiążące wartość stężenia danego kompleksu z wartościami stężeń  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{NH}_3$  i odpowiednimi wartościami stałych równowagi. Na przykład dla kompleksu  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] = K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^2$$

W wyniku wspomnianego podstawienia otrzymujemy:

$$x_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1}{1 + K_1 \cdot [\text{NH}_3] + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{NH}_3]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{NH}_3]^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot [\text{NH}_3]^4}$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy:  $x_{\text{Cu}^{2+}} = 1,33 \cdot 10^{-8}$ .

Jak widać z powyższego wzoru  $x_{\text{Cu}^{2+}}$  nie zależy od całkowitego stężenia miedzi w roztworze.

c. Po zmieszaniu roztworów można przyjąć, że stężenie wolnego amoniaku wyniesie  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ . W tych warunkach  $x_{\text{Cu}^{2+}} = 1,33 \cdot 10^{-8}$ , więc stężenie miedzi w postaci kationów  $\text{Cu}^{2+}$  wynosi  $1,33 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01 \text{ mol dm}^{-3} = 1,33 \cdot 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ . W warunkach prowadzenia eksperymentu iloczyn  $[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,33 \cdot 10^{-10} \cdot 0,01 = 1,33 \cdot 10^{-12}$ , jest więc wyraźnie mniejszy od iloczynu rozpuszczalności szczawianu miedzi(II). Oznacza to, że osad  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  się nie wytrąci.

### Zadanie 4B

#### **Absorpcja promieniowania elektromagnetycznego**

A. Transmitancja roztworu (stosunek natężenia promieniowania przepuszczonego do natężenia promieniowania padającego) wynosi  $T = 100\% - 52\% = 48\%$

Tak więc:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{0,48}$$

gdzie:  $A$  – absorbancja,  $I$  – natężenie promieniowania przepuszczonego,  $I_0$  – natężenie promieniowania padającego.

$$A = \varepsilon [C] l$$

gdzie:  $\varepsilon$  – molowy współczynnik absorpcji,  $l$  – grubość warstwy absorbującej,  $[C]$  – molowe stężenie substancji absorbującej

Tak więc:

$$\varepsilon = \frac{A}{[C] \cdot l} = \frac{\log \frac{1}{0,48}}{0,01 \cdot 0,2} \approx 159 \text{ [dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{]}$$

**B.** W czystej wodzie  $[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ mol dm}^{-3}$

$$A = \varepsilon [C] l = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 55,5 \text{ mol dm}^{-3} \cdot 1000 \text{ cm} = 0,25$$

Stąd:  $I_0/I = 10^{0,25} = 1,78$

Tak więc przez warstwę czystej wody o grubości 10 m przechodzi 56% początkowego natężenia promieniowania o długości fali 500 nm.

Przez 10 m warstwę wody morskiej przechodzi tylko  $0,5^{10}$  część początkowego natężenia wiązki, co odpowiada 0,1%.

### **Zadanie 5B**

#### ***Przewidywanie kierunku przebiegu reakcji chemicznej (część 2)***

**a1.** Obliczamy wartość standardowej entalpii swobodnej:

$$\begin{aligned} \Delta G_r^\circ &= \Delta H_r^\circ - T \Delta S_r^\circ = \\ &= 2 \Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{HI}) - \Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{H}_2) - \Delta H_{\text{tw}}^\circ (\text{I}_2) - T [2 S_m^\circ (\text{HI}) - S_m^\circ (\text{H}_2) - S_m^\circ (\text{I}_2)] = \\ &= 1,50 \text{ g, czyli w wyniku reakcji otrzymano: } 11,22 \text{ g} + 1,50 \text{ g} = 12,72 \text{ g} \end{aligned}$$

Następnie obliczamy wartość entalpii swobodnej reakcji dla podanych ciśnień cząstkowych:

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{(p_{\text{HI}} / p^\circ)^2}{(p_{\text{H}_2} / p^\circ)(p_{\text{I}_2} / p^\circ)} = -22,6 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 600 \cdot \ln \frac{0,4^2}{0,08 \cdot 0,04} = \\ &= -22,6 + 4,988 \cdot \ln 50 = -3,1 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

**a2.** Ponieważ  $\Delta G_r < 0$ , reakcja będzie przebiegać w stronę tworzenia jodowodoru.

**a3.** W stanie równowagi  $\Delta G_r = 0$ . Dla danego składu mieszaniny warunek ten będzie spełniony dla temperatury:

$$T_r = -\Delta G_r^\circ / \left\{ R \ln \frac{(p_{\text{HI}} / p^\circ)^2}{(p_{\text{H}_2} / p^\circ)(p_{\text{I}_2} / p^\circ)} \right\} = -(\Delta H_r^\circ - T_r \Delta S_r^\circ) / (8,314 \cdot 10^{-3} \cdot \ln 50)$$

Po przekształceniu tego równania, w wyniku obliczeń otrzymujemy:  $T_r = 895 \text{ K}$

**b1.** Standardowe napięcie ogniwa wynosi  $E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = -0,23 - (-0,28) = 0,05 \text{ V}$

$$\Delta G_r^\circ = -2 F \cdot E^\circ = -2 \cdot 96487 \text{ C mol}^{-1} \cdot 0,05 \text{ V} = -9,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Obliczamy wartość entalpii swobodnej reakcji dla podanych stężeń:

$$\begin{aligned} \Delta G_r &= \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{Co}^{2+}} / c^\circ}{c_{\text{Ni}^{2+}} / c^\circ} = -9,6 + 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln \frac{0,2}{0,05} = -9,6 + 3,4 = \\ &= -6,2 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Ponieważ  $\Delta G_r < 0$ , reakcja będzie przebiegać w kierunku redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$ .

**b2.** Obliczamy stężenie jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w równowadze z jonami  $\text{Co}^{2+}$  o podanym stężeniu.

W stanie równowagi  $\Delta G_r = 0$ .

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{Co}^{2+}} / c^\circ}{c_{\text{Ni}^{2+}} / c^\circ} \\ 9,6 - 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln 2 &= -8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \cdot \ln c_{\text{Ni}^{2+}} \\ \ln c_{\text{Ni}^{2+}} &= -3,18 \end{aligned}$$

$$c_{\text{Ni}^{2+}} = 0,042 \text{ M}$$

Wynika z tego, że utlenianie Ni(s) jest możliwe dla roztworów o stężeniu  $c_{\text{Ni}^{2+}}$  mniejszym niż 0,042 M.

### **Zadanie 6B**

#### ***Zastosowanie spektroskopii do określania struktury związków organicznych***

##### **a1. Ustalamy wzór sumaryczny związków A i B:**

$72,45 / 12 : 7,43 / 1 : 9,39 / 14 : 10,73 / 16 = 6,0375 : 7,43 : 0,671 : 0,671 = 9 : 11,07 : 1 : 1 \cong 9 : 11 : 1 : 1$ , czyli wzór empiryczny to:  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$ . Z widma MS związku **A** odczytujemy, że pik molekularny wynosi  $m/z = 149$ , a więc wyprowadzony wzór jest wzorem sumarycznym izomerów **A** i **B**.

##### **Ustalamy budowę związku A:**

Stosunkowo mała zawartość wodoru w związku wskazuje na duży stopień nienasycenia i sugeruje obecność układu aromatycznego. Diagnostycznymi sygnałami są w widmie  $^1\text{H}$  NMR dwa dublety w zakresie 7 - 7,5 ppm, które potwierdzają aromatyczność związku i wskazują na dwupodstawiony pierścień benzenu w pozycjach 1,4 (*para*). Możemy wykluczyć monopodstawioną (w pozycji 4) pochodną pirydyny, ponieważ w pirydyinie i jej pochodnych protony w pozycji 2 dają sygnały o wartościach powyżej 8 ppm.

Zarówno widmo MS (pik główny  $m/z = 107$  oraz obecność sygnału  $m/z = 43$ , wskazujące na jony powstałe po utracie grupy acetylowej), jak i reakcja hydrolizy związku **A** z wydzielaniem kwasu octowego naprowadzają na obecność reszty acetylowej.

Dalej, z widma  $^1\text{H}$  NMR odczytujemy, że mamy jeszcze do interpretacji sygnał o intensywności 3 (grupa metylowa) i sygnał jednego atomu wodoru przy 7,9 ppm. Proponujemy strukturę 4-metyloacetanilidu (acetylo-p-toluidydu). Związek alternatywny, 4-(N-metyloamino)-acetofenon nie hydrolizowałby z utworzeniem kwasu octowego.

Pozostałe dane widmowe potwierdzają w pełni tę propozycję. W widmie IR obserwujemy pasmo w zakresie  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ , które świadczy o obecności drgań rozciągających N-H oraz silne pasma w zakresie  $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  odpowiadające tzw. pasmom amidowym I i II (w tym zakresie współwystępują również drgania charakterystyczne dla pierścieni aromatycznych, dlatego pasm jest aż cztery). Silne odsłanianie protonu amidowego ( $\delta = 7,9 \text{ ppm}$ ) tłumaczymy addytywnym wpływem odsłaniającym pierścienia aromatycznego i grupy karbonylowej.

W związku alternatywnym, 4-(N-metyloamino)-acetofenonie, proton związany z atomem azotu absorbowałby przy ok. 3,5 ppm. Sygnał  $\delta = 2,3 \text{ ppm}$  zgadza się z literaturowymi danymi przesunięć grup metylowych związanych bezpośrednio z pierścieniem fenyłowym. Ponadto w 4-(N-metyloamino)-acetofenonie, protony grupy N-metylowej dawałyby sygnał przy ok. 3 ppm. Sygnał  $\delta = 2,1 \text{ ppm}$  również całkowicie zgadza się z wartościami obserwowanymi dla protonów w grupach acetylowych.

##### **Ustalamy budowę związku B:**

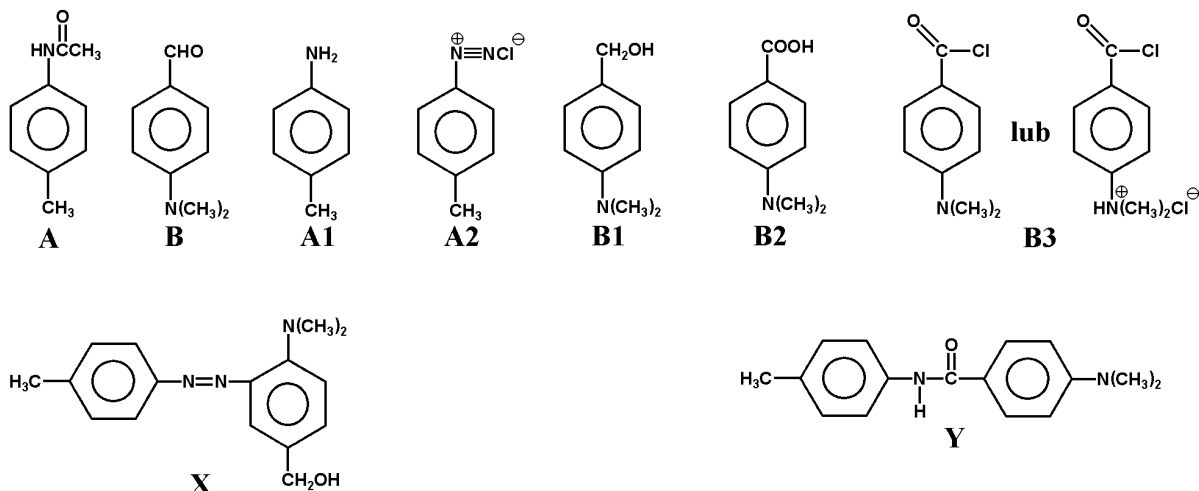
W widmie  $^1\text{H}$  NMR związku **B** również widoczny jest charakterystyczny układ dwóch dubletów w zakresie absorpcji protonów aromatycznych, a więc jest to pochodna benzenu dwupodstawiona w pozycji *para*. Sygnał  $\delta = 9,7 \text{ ppm}$  można teoretycznie przypisać oksymom, fenolom albo aldehydom. Wybieramy aldehyd, ponieważ w widmie IR związku **B** nie ma silnych pasm drgań rozciągających powyżej  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast jest pasmo  $1670 \text{ cm}^{-1}$  oraz pasma drgań rozciągających i nadtonowych deformacyjnych C-H w grupie CHO w zakresie  $2700 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ . Sygnał w widmie  $^1\text{H}$  NMR przy  $\delta = 3 \text{ ppm}$  i intensywności 6 przypisujemy grupom metylowym związanym z atomem azotu. A więc związkiem **B** jest 4-(N,N-dimetyloamino)-benzaldehyd.

##### **b. Produkty reakcji.**

Związkiem **A1** jest amina – p-toluidyna, a związkiem **A2** odpowiednia sól diazoniowa. Związkiem **B1** jest alkohol 4-(N,N-dimetyloamino)-benzylowy. O tym, że taki ma być produkt redukcji, świadczy wzór sumaryczny związku **X** (stosunkowo mała zawartość

wodoru, a więc pierścień aromatyczny nie został uwodorniony; obecność tlenu, a więc redukcja grupy CHO nie prowadziła do otrzymania grupy metylowej). Związkiem **B2** jest kwas karboksylowy, a **B3** – odpowiedni chlorek kwasowy. Wzór sumaryczny związku **Y** potwierdza powyższe stwierdzenia (np. to, że nie został zdegradowany pierścień aromatyczny w związku **B**, ani nie nastąpiło utlenienie w obrębie grupy N,N-dimetyloaminowej).

Wobec powyższego wzory strukturalne szukanych związków są następujące:



W przypadku związku **X** pokazano produkt główny; podstawienie elektrofilowe w pozycji 3 (*orto* w stosunku do silnie aktywującej grupy aminowej) alkoholu 4-(N,N-dimetyloamino)-benzyloвого jest zdecydowanie uprzywilejowane.

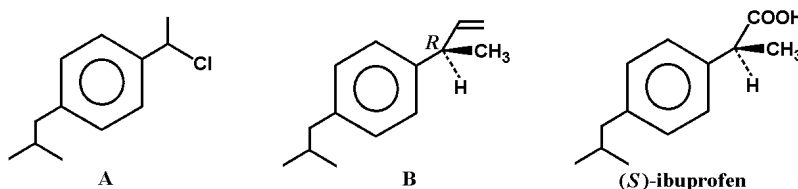
### Zadanie 7b

#### Kataliza enancjoselektywna

a. b. c. Ustalamy wzór sumaryczny ibuprofenu:

$75,7 / 12 : 8,8 / 1 : 15,5 / 16 \cong 6,3 : 8,8 : 0,97 \cong 6,5 : 9 : 1 = 13 : 18 : 2$ , czyli ibuprofen ma wzór:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

Analizujemy podany ciąg reakcji. Związek **A** to produkt przyłączenia chlorowodoru do pochodnej styrenu. Pod działaniem magnezu tworzy się odpowiedni związek Grignarda, a potem produkt **B**, w wyniku podstawienia reszty winylowej przy atomie węgla poprzednio związanym z atomem magnezu. Ibuprofen jest uboższy o jeden atom węgla w stosunku do związku **B**, zawiera natomiast dwa atomy tlenu. Oznacza to więc degradację związku **B**, z rozerwaniem wiązania podwójnego w warunkach utleniających z utworzeniem grupy karboksylowej. A zatem:



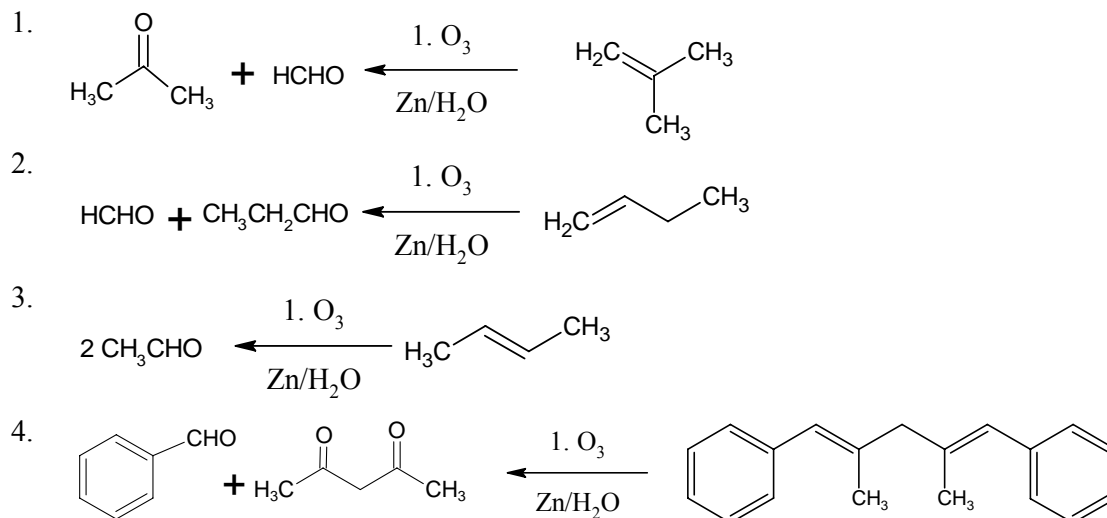
d. Wybieramy zestaw (III).

Warunki (I) są zbyt silnie utleniające i następowałyby degradacja całej grupy butenylowej oraz podstawnika izobutylowego do grup karboksylowych przy pierścieniu aromatycznym. W warunkach (II) produktem byłby alkohol (addycja wody do podwójnego wiązania). Reagenty (IV) powodowałyby redukcję produktów pośrednich, więc nie powstawałby kwas karboksylowy.

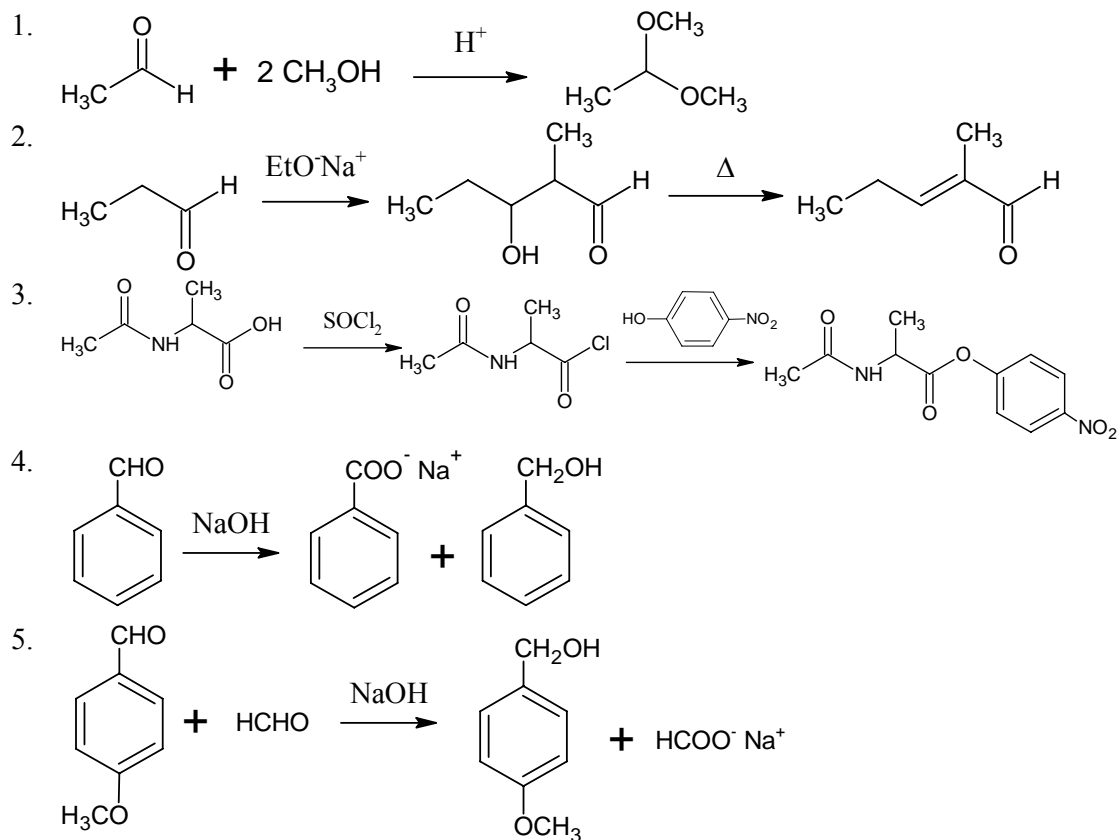
## Zadanie 8B

### Reakcje związków organicznych

A. Reakcje ozonolizy przebiegały zgodnie ze schematami:



B. Pozostałe reakcje mają następujący przebieg:



## Zadania 9B

### Struktura peptydu

Karboksypeptydaza A uwalnia aminokwas C-końcowy, dlatego Tyr musi znajdować się na C-końcu szukanej sekwencji.

Odczynnik Edmana służy do identyfikacji aminokwasów N-końcowych, czyli Leu jest aminokwasem N-końcowym.



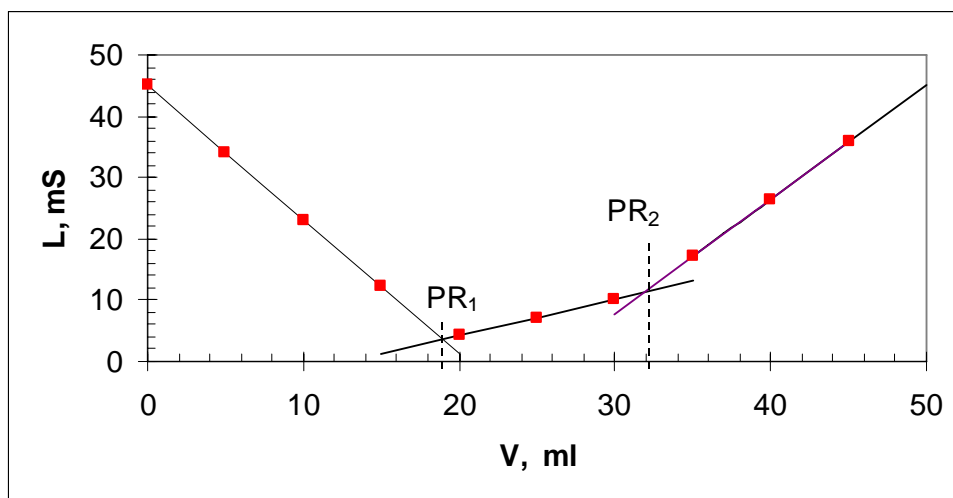
Trypsyna rozszczepia wiązanie po karboksylowej stronie aminokwasów zasadowych, natomiast chymotrypsyna po karboksylowej stronie aminokwasów aromatycznych.

Szukana sekwencja jest więc następująca: **Leu-Lys-Phe-Leu-Ser-Tyr**.

### Zadanie 10B

#### Konduktometria

a. Wykres krzywej miareczkowania:



Dość ostry spadek przewodnictwa w pierwszej fazie miareczkowania odpowiada reakcji zobojętniania kwasu solnego, w czasie której usuwane są ruchliwe jony wodorowe. PR<sub>1</sub> odpowiada objętości roztworu NaOH zużytej na odmiareczkowanie kwasu solnego. Środkowa część krzywej miareczkowania obrazuje reakcję słabo zdysocjowanych cząsteczek kwasu octowego z NaOH z utworzeniem dobrze zdysocjowanego octanu sodu. Po osiągnięciu punktu PR<sub>2</sub> następuje wzrost przewodnictwa spowodowany obecnością jonów OH<sup>-</sup>.

b. Objętość titranta odpowiadająca punktowi PR<sub>1</sub> wynosi 18,7 cm<sup>3</sup>, a do osiągnięcia PR<sub>2</sub> potrzeba 31,9 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH. Tak więc na zmiareczkowanie kwasu solnego zużyto V<sub>1</sub> = 18,7 cm<sup>3</sup>, zaś na kwas octowy V<sub>2</sub> = 31,9 – 18,7 = 13,2 cm<sup>3</sup> roztworu NaOH.

$$n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = V_1 \cdot c_{\text{NaOH}}$$

$$n_{\text{kwoct}} = n_{\text{NaOH}} = V_2 \cdot c_{\text{NaOH}}$$

Masa molowa kwasu solnego wynosi 36,54 g/mol, a kwasu octowego 60,05 g/mol.

Obliczenie masy kwasu solnego i kwasu octowego w roztworze:

$$m_{\text{HCl}} = M_{\text{HCl}} \cdot n_{\text{HCl}} \quad \text{i} \quad m_{\text{kwoct}} = M_{\text{kwoct}} \cdot n_{\text{kwoct}}$$

$$m_{\text{HCl}} = 18,7[\text{cm}^3] \cdot 0,1012[\text{mmol}/\text{cm}^3] \cdot 36,54[\text{g}/\text{mmol}] = 69,15 [\text{mg}]$$

$$m_{\text{kwoct}} = 13,2[\text{cm}^3] \cdot 0,1012[\text{mmol}/\text{cm}^3] \cdot 60,05[\text{g}/\text{mmol}] = 80,22 [\text{mg}]$$

### Zadanie 11B

#### Stopień utlenienia a właściwości substancji

a. Jeśli badane roztwory są klarowne, to nie mogą istnieć obok siebie jony Ag<sup>+</sup> z ClO<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> i I<sup>-</sup>, oraz K<sup>+</sup> z ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (choć dla niewielkich stężeń soli roztwór zawierający te jony może być klarowny). Mogą wystąpić następujące mieszaniny o odczynie obojętnym:

AgNO <sub>3</sub> , NaClO <sub>4</sub>	AgNO <sub>3</sub> , KClO <sub>3</sub>	NaClO <sub>4</sub> , NaI
KClO <sub>3</sub> , KCl	KClO <sub>3</sub> , NaI	KCl, NaI

Roztwory zawierające chloran(I) sodu mają odczyn alkaliczny i mogą być to mieszaniny:

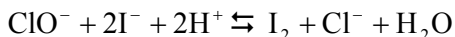
NaOCl, NaClO <sub>4</sub>	NaOCl, KClO <sub>3</sub>	NaOCl, KCl	NaOCl, NaI
---------------------------	--------------------------	------------	------------

Tak więc w analizie może wystąpić 10 mieszanin.

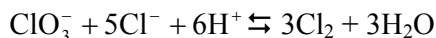
- b.** Roztwór zawierający chloran(I) sodu będzie miał odczyn alkaliczny i będzie odbarwiać papierek wskaźnikowy, gdyż tylko ta substancja charakteryzuje się taką właściwością (bielące działanie chloru). Wskazuje to na obecność chloranu(I) sodu w próbówce 3.

Brak zauważalnych zmian roztworu po dodaniu etanolu do probówek 1, 2 i 4 potwierdza, że nie występują w roztworze obok siebie jony  $K^+$  i  $ClO_4^-$ .

Działanie kwasu siarkowego na zawartość próbówki 3 jest bardzo charakterystyczne. Brunatnienie roztworu wskazuje na wydzielanie jodu, co jednoznacznie identyfikuje mieszaninę  $NaI$  i  $NaClO$ .

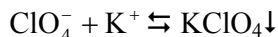


To, że po zakwaszeniu roztworu z próbówki 1, a następnie dodaniu oranżu metylowego i  $FeSO_4$  znika czerwone zabarwienie, świadczy, że w próbówce 1 znajdują się  $KClO_3$  i  $KCl$ . Wydzielający się w reakcji synproporcjonowania chlor, odbarwia oranż metylowy.

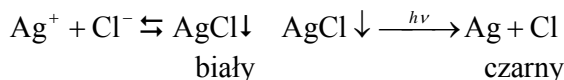


Taka sama próba dała negatywny wynik z roztworami 2 i 4. Należy przypuszczać, że znajduje się w nich chloranu(VII), który nie daje takiej reakcji.

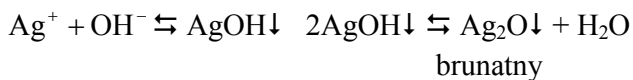
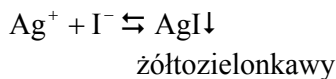
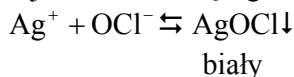
Wyniki reakcji krzyżowych pomiędzy roztworami z badanych probówek pozwalają stwierdzić, że w próbówce 2 znajduje się  $NaClO_4$  a w próbówce 4,  $AgNO_3$ . Wypadanie krystalicznego osadu, którego ilość zwiększa się po dodaniu etanolu, jest charakterystyczne dla  $KClO_4$ . Związek ten jest dość dobrze rozpuszczalny w wodzie, dodatek etanolu znacznie zmniejsza jego rozpuszczalność.



Powstawanie białego, serowatego, ciemniejącego na świetle osadu wskazuje na  $AgCl$ , co potwierdza obecność  $KCl$  w próbówce 1.



Powstający żółtopomarańczowy osad jest mieszaniną  $AgCl$ ,  $AgOCl$ ,  $AgI$  i  $Ag_2O$ .



Potwierdza to, że w próbówce 3 występuje  $NaOCl$ .

Na podstawie uzyskanych wyników należy stwierdzić, że w kolejnych probówkach znajdują się następujące roztwory:

Probówka 1 -  $KCl$  i  $KClO_3$

Probówka 2 -  $NaClO_4$

Probówka 3 -  $NaOCl$  i  $NaI$

Probówka 4 -  $AgNO_3$